



Tol

(51) 国際特許分類6

H05K 3/46

A1

(11) 国際公開番号

WO96/17503

(43) 国際公開日

1996年6月6日 (06.06.96)

(21) 国際出願番号

PCT/JP95/02460

(22) 国際出願日

1995年12月1日 (01.12.95)

(30) 優先権データ

特願平6/298626

1994年12月1日 (01.12.94)

JP

特願平7/238938

1995年3月25日 (25.03.95)

JP

(31) 指定国

CN, KR, SG, US, 欧州特許(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類

国際調査報告書

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について)

イビデン株式会社 (IBIDEN CO., LTD.) [JP/JP]

〒503 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地 Gifu, (JP)

(72) 発明者; および

(73) 発明者/出願人 (米国についてのみ)

野浩彰 (UNO, Hiroaki) [JP/JP]

川出雅人 (KAWADE, Masato) [JP/JP]

〒501-06 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1

イビデン株式会社内 Gifu, (JP)

(74) 代理人

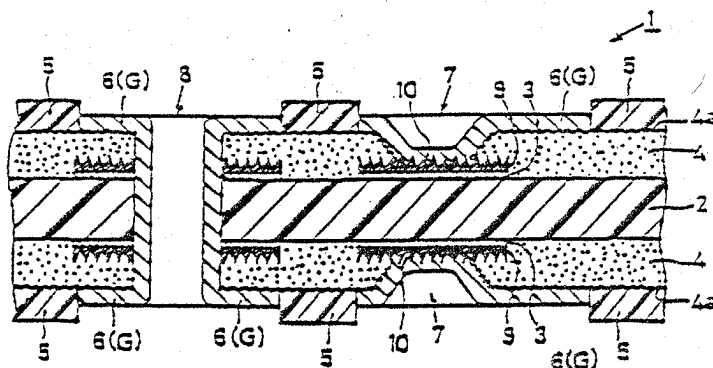
弁理士 小川順三 (OGAWA, Junzo)

〒104 東京都中央区銀座2丁目3番9号

木挽館銀座ビル Tokyo, (JP)

(54) Title: MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME

(54) 発明の名称 多層プリント配線板およびその製造方法



(57) Abstract

A built-up multilayer printed wiring board having excellent appearance and reliability, and a process for producing the same. The wiring board comprises an interlayer insulating layer (4) composed of an adhesive for additive between an inner copper pattern layer (3) having fine irregularities (9) on the surface thereof and an outer copper pattern layer (6), and a metal layer containing one or more metals having ionization tendency stronger than that of copper but smaller than that of titanium or having a noble metal layer (10) deposited on the irregularities (9) of the inner copper pattern layer (3).

(57) 要約

外観および信頼性に優れた多層プリント配線板とその製造技術を提供することを目的とし、表面に微細な凹凸層 9 を有する内層銅パターン 3 と、外層銅パターン 6 との間に、アディティブ用接着剤からなる層間絶縁層 4 を設けてなる多層プリント配線板において、内層銅パターン 3 の凹凸層 9 表面には、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を 1 種以上含む金属層、あるいは貴金属層 10 が被覆形成されているビルドアップ多層プリント配線板とその製造技術を提案する。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を特定するために使用されるコード

AL	アルバニア	DK	デンマーク	LK	スリランカ	PT	ポルトガル
AM	アルメニア	DE	ドイツ	LR	リベリア	RO	ルーマニア
AT	オーストリア	EE	エストニア	LS	レソト	RS	セルビア
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AZ	アゼルバイジャン	FR	フランス	LV	ラトヴィア	SG	シンガポール
BB	バハマ	GB	イギリス	MC	モナコ	SI	スロベニア
BB	バングラデシュ	GG	ギブラルタル	MD	モルドバ	SK	スロバキア
BB	ベルギー	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SN	セネガル
BB	ブルガリア	GR	ギリシャ	MK	マケドニア	SS	ス威士ランド
BB	ブルナウ	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャド
BB	ベトナム	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TH	タイ
BB	ベラルーシ	IS	アイスランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CC	カナダ	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CC	中央アジア	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CC	中国	KE	ケニア	NN	ネパール	UG	ウガンダ
CC	中国	KR	韓国	NL	オランダ	US	米国
CC	中国	RU	ロシア	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン
CC	中国						

明細書

多層プリント配線板およびその製造方法

5 技術分野

本発明は、多層プリント配線板およびその製造方法に関するものである。

背景技術

従来、外層銅パターンと内層銅パターンとの間に層間絶縁層が介在されてなるビルドアップ多層プリント配線板は、例えば、以下に示す①～⑨のプロセスを経て製造されている。即ち、

- ①. 基材上への内層（下層）銅パターンの形成、
 - ②. 無電解めっき用接着剤の塗布による層間絶縁層の形成、
 - ③. 層間絶縁層へのバイアホール形成用開口部の形成、
 - 15 ④. 酸、酸化剤処理等による層間絶縁層の粗化、
 - ⑤. スルーホール形成用孔の形成およびデスミア処理（孔の中の樹脂の切削屑を化学処理で除去すること）、
 - ⑥. 触媒核付与、
 - ⑦. めっきレジストの形成、
 - 20 ⑧. 硫酸等による活性化処理、
 - ⑨. 無電解銅めっきによる外層（上層）銅パターンの形成、
- という一連のプロセスである。

一方で、この種の高層プリント配線板の製造プロセスでは、内層（下層）銅パターンと層間絶縁層との密着性の向上を目的として、例えば、上記②の工程前に銅－ニッケル－リンめっき処理等を実施することによって、内層銅パターンの表面に凹凸層が形成される。

ところが、上記のような製造プロセスでは、バイアホール形成用開口やスルーホール形成用孔を設けると、内層（下層）銅パターンの表層の一部は層間絶縁層の外部に露出した状態となる。そのため、後の工程において、その露出した内層銅パターンの表層部は、リン酸やクロム酸等の無電解めっき用
5 接着剤層の粗化液や過硫酸ソーダ等のソフトエッチ液に直接に晒される。そして、このような場合、バイアホール周囲の内層銅パターンが変色したり、その内層銅パターンの表層部が溶解し（いわゆるハロー現象が起き）たりするなどの不具合が生じる。その結果、得られる多層プリント配線板の外観を損ねるという問題があった。

- 10 しかも、上記表層部（凹凸層）の溶解が顕著になって内層（下層）銅パターン自体を溶解させるようになると、外観の悪化に止まらず、層間絶縁層と内層銅パターンとの密着性やめっき付き周り性なども悪化する（第7図（a）～（c）に示す顕微鏡写真参照）。その結果、多層プリント配線板の信頼性が損なわれるという問題があった。

- 15 従来、このような銅パターンの溶解腐食を防止する技術として、
①. 特開平2-292894号公報には、銅、コバルトまたはニッケルの電気めっき層を形成した後、防錆処理を施す技術が、
②. 特開平3-283389号には、亜鉛、スズおよびコバルトの群から選ばれる
少なくとも1種の金属が含有された銅めっき浴を用いて、熱劣化防止層を有
20 する粗化面を形成し、この面にクロメート処理を施して防錆処理を行う技術
が、
それぞれ提案されている。

また、銅パターンへの凹凸層（粗化層）の形成技術として、従来、

- ③. 特開平4-116176号には、銅、ニッケルおよびリンからなる合金めっき
25 により、均質に粗化された無電解銅めっき被膜を形成し、プリプレグとの密着性を改善する技術が提案されている。

しかしながら、特開平 2 - 292894号に記載の技術は、防錆技術としてクロム酸化物を使用しており、電気導電性がないため、本発明のようなバイアホールに使用することは不可能である。

また、特開平 3 - 283389号に記載の技術は、アディティブ配線基板に転用
5 すると、塩酸や硫酸などの無電解めっき用接着剤の粗化液にクロムが急速に溶解してしまうため、転用できない。

さらに、特開平 4 - 116176号に記載の技術は、銅パターンの溶解腐食を防止するための技術ではない。

本発明は、従来の技術が抱える上記問題を解消するためになされたもので
10 あり、その主たる目的は、外観および信頼性に優れた多層プリント配線板とその製造技術を提案することにある。

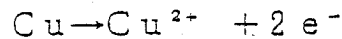
本発明の他の目的は、外観、断面観察、凹凸層と層間絶縁剤層との隙間の有無、ヒートサイクル試験後のクラック発生の有無、のいずれの場合についても問題のない、外観および信頼性に優れた多層プリント配線板とその製造
15 技術を提案することにある。

本発明のさらに他の目的は、上記の信頼性に加えて、高温、高圧、高湿度条件下においても問題のない、外観および信頼性に優れた多層プリント配線板とその製造技術を提案することにある。

発 明 の 開 示

発明者らは、上記の目的実現に向け鋭意研究を行った。その結果、上記課題において問題提起した内層銅パターンの変色の原因は、その内層銅パターンの表層部に設けた合金めっきが酸や酸化剤に溶解しやすいという点にあり、
25 層間絶縁層と合金めっき層との間に隙間が生じて変色することを知見した。

また、このような合金めっき層の溶解が進むと、その合金めっきの触媒核であるPdが表出し、酸や酸化剤の溶液中において、CuとPdの局部電極反応が起こり、



の反応が生じる。そのため、Cuがイオン化して溶出し内層（下層）銅パターン自体が溶解することも併せて知見した（第8図に示す原理図参照）。

本発明は、このような知見に基づいてなされたものであり、以下に示す内容を要旨構成とするものである。

10 すなわち、上記の課題を解決するために、本発明の多層プリント配線板は、
(1) 表面に微細な凹凸層を有する内層銅パターンと、外層銅パターンとの間に層間絶縁層を設けてなるビルドアップ多層プリント配線板において、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層が、前記内層銅パターンの凹凸層表面に被覆形成されてなることを特徴とする。
15

(2) 表面に微細な凹凸層を有する内層銅パターンと、外層銅パターンとの間に層間絶縁層を設けてなるビルドアップ多層プリント配線板において、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層が、上記内層銅パターンの凹凸層表面に被覆形成され、バイアホールのため
20 の開口部が、上記層間絶縁層に形成され、内層導体パターンと外層導体パターンを接続するバイアホールが、その開口部にて部分的に露出している金属層と凹凸層とを介して形成されてなることを特徴とする。

なお、上記(1)または(2)に記載の多層プリント配線板において、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属は、チタン、アルミニウム、
25 ム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛およびビスマスから選ばれるいずれか少なくとも1種以上であることが好ましい。

内層銅パターン表層の微細な凹凸層は、針状結晶合金層であることが好ましく、特に、針状の銅－ニッケル合金層、銅－ニッケル－リン合金層、銅－コバルト合金層、銅－コバルト－リン合金層であることが望ましい。

また、イオン化傾向が銅よりも大きくかつテタン以下である金属を1種以上含む金属層は、その厚さが前記凹凸層の厚さよりも薄いことが好ましく、特に、内層銅パターン表層の微細な凹凸層は、厚さが $0.5\mu\text{m}$ ～ $7.0\mu\text{m}$ の銅－ニッケル－リン合金層であり、イオン化傾向が銅よりも大きくかつテタン以下である金属を1種以上含む金属層は、厚さが $0.01\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ のスズ層であることが望ましい。

10 また、本発明にかかるの他の多層プリント配線板は、

(3) 表面に微細な凹凸層を有する内層銅パターンと、外層銅パターンとの間に層間絶縁層を設けてなるビルドアップ多層プリント配線板において、貴金属層が、前記内層銅パターンの凹凸層表面に被覆形成されてなることを特徴する。

15 (4) 表面に微細な凹凸層を有する内層銅パターンと、外層銅パターンとの間に層間絶縁層が設けてなるビルドアップ多層プリント配線板において、貴金属層が、上記内層銅パターンの凹凸層表面に被覆形成され、バイアホールのための開口部が、上記層間絶縁層に形成され、内層導体パターンと外層導体パターンを接続するバイアホールが、その開口部にて部分的に露出している
20 貴金属層と凹凸層とを介して形成されてなることを特徴とする。

なお、上記 (3) または (4) に記載の多層プリント配線板において、貴金属層を構成する貴金属は、金および白金から選ばれる少なくとも1種以上であることが好ましい。内層銅パターン表層の微細な凹凸層は、針状結晶合金層であることが好ましく、特に、針状の銅－ニッケル合金層、銅－ニッケル－リン合金層、銅－コバルト合金層、銅－コバルト－リン合金層であることが
25 望ましい。また、貴金属層は、その厚さが前記凹凸層の厚さよりも薄いこと

が好ましい。

そして、このような多層プリント配線板を製造する方法として、本発明にかかる多層プリント配線板の製造方法は、

5 (1) 基材に設けられた内層銅パターンの表面に、微細な凹凸層を形成する工程と、前記凹凸層の表面に、イオン化傾向が銅よりも大きくかつテタン以下である金属を1種以上含む金属層を被覆形成する工程と、無電解めっき用接着剤からなる層間絶縁層を形成する工程と、前記金属層を部分的に露出させる工程と、前記層間絶縁層の表面を粗化液で粗化する工程と、前記層間絶縁層の表面に触媒核を付与する工程と、無電解銅めっきによって、外層銅パターンおよび必要に応じてバイアホールを形成する工程とを少なくとも含むこと
10 とを特徴とする。

(2) 基材に設けられた内層銅パターンの表面に、針状の銅-ニッケル-リン合金層を無電解銅-ニッケル-リン合金めっきによって形成する工程と、前記銅-ニッケル-リン合金層の表面に、少なくともスズを含む無電解置換めっきによって含スズめっき膜を被覆形成する工程と、無電解めっき用接着剤
15 からなる層間絶縁層を形成する工程と、前記含スズめっき膜を部分的に露出させるバイアホール形成用開口部を前記層間絶縁層の所定位置に形成する工程と、前記層間絶縁層の表面を粗化液で粗化する工程と、前記層間絶縁層の表面に触媒核を付与する工程と、無電解銅めっきによって、外層銅パターンおよびバイアホールを形成する工程とを少なくとも含むことを特徴とする。
20

(3) 基材に設けられた内層銅パターンの表面に、微細な凹凸層を形成する工程と、前記凹凸層の表面に、貴金属層を被覆形成する工程と、無電解めっき用接着剤からなる層間絶縁層を形成する工程と、前記貴金属層を部分的に露出させる工程と、前記層間絶縁層の表面を粗化液で粗化する工程と、前記層間絶縁層の表面に触媒核を付与する工程と、無電解銅めっきによって、外層銅パターンおよび必要に応じてバイアホールを形成する工程とを少なくとも含むこと
25

含むことを特徴とする。

図面の簡単な説明

5 第1図は、本発明にかかる多層プリント配線板の製造方法において、内層銅パターン上に銅－ニッケルーリン層と含スズめっき膜とを形成した状態を示す部分概略断面図であり、第2図は、同じく層間絶縁層にバイアホール形成用開口を形成した状態を示す部分概略断面図であり、第3図は、同じく粗化処理をした後、スルーホール形成用開口を形成した状態を示す部分概略断面図であり、第4図は、同じくめっきレジストを形成した状態を示す部分概略断面図であり、第5図は、同じく無電解銅めっきを行った状態を示す部分概略断面図である。

第6図は、本発明にかかる多層プリント配線板の基板上に形成されたパターンの断面構造を示す顕微鏡写真であり、第7図(a)～(c)は、同じく従来技術にかかる多層プリント配線板の基板上に形成されたパターンの断面構造を示す顕微鏡写真である。

第8図は、従来技術にかかる多層プリント配線板のバイアホール部分の溶解原理図である。

ここで、図中の符号1は（ビルドアップ）多層プリント配線板、2は基材、3は内層銅パターン、4は層間絶縁層、5はめっきレジストとしての永久レジスト、6は外層銅パターン、9は微細な凹凸としての銅－ニッケルーリン層、10は含スズめっき膜としてのスズめっき膜、11はバイアホール形成用開口である。

25 発明を実施するための最良の形態

本発明にかかる多層プリント配線板の特徴は、表層に微細な凹凸層を有す

る内層銅パターンが、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層、もしくは貴金属層によって保護されている点にある。これにより、

- ①. 内層銅パターンが酸性の処理液に直接に晒されることがないから、合金からなる凹凸層部分が溶解することはない。
- ②. イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層自体が酸にわずかに溶解して電子を放出するため、触媒核であるPdと導体回路であるCuとの局所的な電池反応を防止でき、Cu導体回路の溶解を防ぐことができる。一方、貴金属層の場合は、酸性の処理液が浸透せずCu-Pdの電極反応が生じないため、銅導体回路の溶解を防止することができる。
- ③. 前記の金属層または貴金属層は、酸性の処理液に晒されても変色しにくいため、外観不良となることはない。
- ④. 前記の金属層または貴金属層は、凹凸層の酸化を防止して凹凸層と樹脂層間絶縁層の濡れ性を改善でき、また、凹凸層と樹脂層間絶縁層との間に空隙が発生するのを防止して凹凸層と樹脂層との密着性を向上させることができ、ひいては、ヒートサイクルなどに供しても樹脂層の剝離やクラックの発生を抑止することが可能となる。その結果、凹凸層表面を前記の金属層または貴金属層で保護すると、凹凸層を形成した銅パターンを2週間近く放置することも可能であり、工程の管理が容易となる。
- ⑤. 従来、バイアホールを形成する場合には、凹凸層上に無電解銅めっきを施す前に、酸処理によって酸化膜を除去する必要があったが、前記の金属層または貴金属層は、酸化されずに電気導電性を有することから、このような処理が不要となる。

このような作用効果は、酸あるいは酸化剤によって変色や溶解を起こしやすく、しかも非常に酸化しやすく、一旦酸化すると樹脂との親和性が低下して剝離やクラック発生の原因となる合金膜、例えば、銅-ニッケル合金膜、

銅ーニッケルーリン合金膜、銅ーコバルト合金膜、あるいは銅ーコバルトーリン合金膜からなる凹凸層を有する内層銅パターンを形成した多層プリント配線板において特に顕著である。

5 本発明では、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属は、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛およびビスマスから選ばれるいずれか少なくとも1種以上であることが望ましい。

なかでも、スズは、工業的に安価で毒性が少ない金属で、酸や酸化剤での変色がなく、光沢を維持し続けうるものであり、しかも、銅との置換反応によって析出する金属であり、銅ーニッケル層あるいは銅ーニッケルーリン層の針状結晶を破壊することなく被覆できるという点で最適である。

10 また、スズは、銅との置換反応によって析出するために、表層の銅と一旦置換されると、そこでの置換反応は終了し、非常に薄い被膜で上記凹凸層の針状結晶を覆うような層を形成する。それ故に、上記凹凸層の針状結晶はその尖った形状がそのまま維持され、上記凹凸層とスズめっき膜とは密着性にも優れる。

20 本発明では、貴金属層を構成する貴金属は、金あるいは白金であることが望ましい。これらの貴金属は、銀などに比べて粗化処理液である酸や酸化剤に冒されにくく、また凹凸層を容易に被覆できるからである。ただし、貴金属は、コストが高むために、高付加価値製品にのみ使用されることが多い。

本発明では、内層銅パターン表層の微細な凹凸層は、針状結晶合金層であることが好ましく、特に、針状の銅ーニッケル合金層、銅ーニッケルーリン合金層、銅ーコバルト合金層、銅ーコバルトーリン合金層であることが望ましい。

25 これらの合金層は、針状結晶であるため層間絶縁剤層との密着性に優れ、また電気導電性にも優れるためバイアホール上に形成されていても絶縁され

ることがなく、それ故にバイアホール形成のために除去する必要もないからである。これにより、製造工程が簡略化され、不良の発生を大幅に低減できる。

また、これらの合金層は、硬度が高く、ヒートサイクル性にも優れる。

- 5 なお、前記合金層を構成する銅、ニッケルおよびリンの含有量は、それぞれ、90～96%、1～5%、0.5～2 wt%程度であることが望ましい。この理由は、上記範囲内において、析出被膜の結晶が針状構造になり、アンカー効果に優れるからである。

- 10 本発明では、イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層、または貴金属層は、その厚さが凹凸層の厚さよりも薄いことが望ましい。この理由は、前記の金属層または貴金属層の厚さが凹凸層の厚さより厚くなると、凹凸層が金属層等の下に深く埋没してしまう。この場合、針状結晶の尖った形状が維持されなくなり（鋭角な形状をしていた結晶の先端部が鈍角化し）、所望の密着性を確保できなくなるからである。

- 15 具体的には、

①. 下層銅パターン表層の凹凸層は、厚さが $0.5\mu\text{m}$ ～ $7.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $1.0\mu\text{m}$ ～ $5.0\mu\text{m}$ 、より好ましくは $1.5\mu\text{m}$ ～ $3.0\mu\text{m}$ の銅－ニッケル－リン合金層とする。なお、ここでいう凹凸層（銅－ニッケル－リン合金層）の厚さとは、内層銅パターンの表面から針状結晶の頂部までの距離をいう。

- 20 ここで、上記凹凸層の厚みを上記範囲に限定した理由は、凹凸層の厚みが $7.0\mu\text{m}$ よりも厚くなると、めっき時間の長期化に起因して製造コストや材料コストが嵩むおそれがあるばかりでなく、皮膜自体が脆くなって層間絶縁剤層との剥離が生じやすくなる。一方 $0.5\mu\text{m}$ よりも薄くなると、アンカー効果が不十分となって層間絶縁剤層との剥離が生じやすくなるからである。

- 25 ②. イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層は、厚さが $0.01\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.05\mu\text{m}$ ～ $0.8\mu\text{m}$ 、よ

り好ましくは $0.1\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ の含スズめっき層とする。

ここで、上記含スズめっき層（金属層）の厚みを上記範囲に限定した理由は、スズめっき層が $1.0\mu\text{m}$ よりも厚くなると、上記のように層間樹脂絶縁材との所望の密着性を確保できなくなることに加えて、製造コストや材料コストが高くなるという欠点がある。一方、スズめっき層が $0.01\mu\text{m}$ よりも薄くなると、銅-ニッケル-リン合金層を完全に被覆することができなくなり、当該合金部分がクロム酸等に直接に晒されて溶解してしまうために、電極反応の防止ができないからである。

③. 貴金属層は、その厚さが $0.05\sim 1.0\mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。

この理由は、貴金属層の厚さが $1.0\mu\text{m}$ を超えると、コストが高くなるうえ、内層銅パターン表層の凹凸層を埋めてしまい、層間樹脂絶縁材との所望の密着性を確保できなくなる。一方、貴金属層の厚さが $0.05\mu\text{m}$ 未満では、上記凹凸層の保護が困難になり、電極反応の防止ができないからである。

本発明では、イオン化傾向が銅より大きくチタンより小さい金属層の表面、または貴金属層の表面には、防錆剤を塗布しておくことが望ましい。

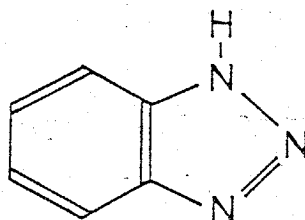
特に、イオン化傾向が銅より大きくチタンより小さい金属層は、置換めっきなどによって形成されると、細孔を有するポーラスな金属層となる。そのため、このような金属層を形成した基板は、高温、高圧、高湿度条件下にさらされると、前記細孔を通じて銅パターンや銅-ニッケル（-リン）針状結晶層が腐食してそこに隙間を生じる。そして、この隙間は、金属層（例えば、スズ置換層など）の薄膜から透かして観察することができ、その隙間部分が変色して見え、外観不良の原因となる。

防錆剤は、このような腐食による隙間の発生を防止するために、上記金属層の表面、または貴金属層の表面に塗布するのである。これにより、防錆剤は、ポーラスな金属層の細孔に付着し、銅パターンや銅-ニッケル（-リン）針状結晶層の外界からの影響を遮断するように作用する。その結果、ポーラ

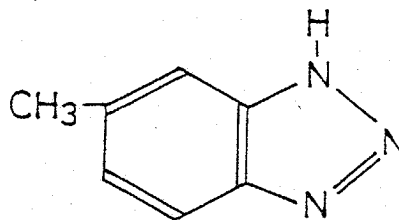
スな金属層（例えば、スズ置換層など）の吸湿を防止でき、しかも銅パターンや銅-ニッケル（-リン）針状結晶層が空気に接触するのを防止することが可能となる。また、防錆剤は、銅パターンや銅-ニッケル（-リン）針状結晶層の局部電池反応を阻止することにより、それらの腐食の進行を防止するものと考えられる。

このような防錆剤としては、1,2,3-ベンゾトリアゾール（化学式1）、トリルトリアゾール（化学式2）のいずれか、もしくはこれらの誘導体が望ましい。ここで、前記誘導体とは、化学式1および2のベンゼン環に、メチル基やエチル基などのアルキル基、あるいはカルボキシル基やアミノ基、ヒドロキシル基などを結合させた化合物群をいう。

化学式1



化学式2



これらの化合物は、銅の防錆効果に優れるとともに、層間接着剤の露光、現像処理における溶剤に容易に溶けるため、バイアホール形成用開口部に露出した内層パッド上に残留しない。その結果、内層パッド上にそのままバイアホールを形成しても、バイアホールと内層パッド間は絶縁されずに導通が確保されるので、特にバイアホールを有する配線板には好適である。

以上説明したような防錆剤を塗布して得られた多層プリント配線板は、PCT試験 (Pressure Cooker Test) で 200時間処理した後でもパターンの変色が見られなかった。なお、PCT試験の「Pressure Cooker」とは圧力釜のことであり、高温、高圧、高湿度条件下に製品をさらして製品の特性劣化を試験するものである。

本発明では、多層プリント配線板を構成する層間絶縁層は、無電解めっき用接着剤からなることが望ましく、特にこの無電解めっき用接着剤は、酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂 (耐熱性樹脂マトリックス) 中に予め硬化処理された酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子を含有してなるものが望ましい。

上記耐熱性樹脂粒子としては、①. 平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末、②. 平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させて平均粒径を前記粉末の3倍以上の大きさとした凝集粒子、③. 平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の耐熱性粉末樹脂粉末と、平均粒径が前記粉末の $1/5$ 以下でかつ $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末との混合物、④. 平均粒径が $2\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末の表面に、平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末または無機粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる疑似粒子、から選ばれることが望ましい。

上記耐熱性樹脂マトリックスとしては、感光性樹脂を有利に用いることができる。バイアホール形成用の開口部が、露光、現像によって容易に形成できるからである。また、エポキシ樹脂やポリイミド樹脂、エポキシアクリレート樹脂などの熱硬化性樹脂、あるいはこれらにポリエーテルスルホンなどの熱可塑性樹脂を混合した複合体などを用いることもできる。

上記耐熱性樹脂粒子としては、エポキシ樹脂、アミノ樹脂 (メラミン樹脂、尿素樹脂、グアニミン樹脂) などがよい。

なお、エポキシ樹脂は、そのオリゴマーの種類、硬化剤の種類、架橋密度

を変えることにより、任意に酸や酸化剤に対する溶解度を変えることができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂オリゴマーをアミン系硬化剤で硬化処理したものは、酸化剤に溶解しやすい。ノボラックエポキシ樹脂オリゴマーをイミダゾール系硬化剤で硬化させたものは、酸化剤に溶解しにくい。

上記耐熱性樹脂粒子を溶解除去するための酸としては、リン酸や塩酸、硫酸、有機酸（蟻酸や酢酸など）などがあるが、特に有機酸が望ましい。残留イオンが少なくマイグレーションが発生しにくい。また、内層導体回路を腐食させにくいからである。

また、酸化剤としては、クロム酸や過マンガン酸塩（過マンガン酸カリウムなど）などが望ましい。

特に、アミノ樹脂粒子を溶解除去する場合には、酸と酸化剤で交互に粗化処理することが望ましい。

本発明では、銅－ニッケル合金めっきまたは銅－ニッケル－リン合金めっきの前にパラジウム触媒を付与することが必要である。触媒の付与がなければめっきが析出しないからである。

このような触媒としては、塩化パラジウム触媒と有機酸の混合溶液から構成されるものを使用することができる。このパラジウム触媒の存在により、銅とパラジウムの局部電極反応が生じてしまうのであり、本発明は、この局部電極反応を防止することを主眼とした。

次に、本発明にかかる多層プリント配線板の製造方法を説明する。

(1) まず、基材上に内層銅パターンを形成する。

基材への銅パターンの形成は、銅張積層板をエッチングして行うか、あるいはガラスエポキシ基板やポリイミド基板、セラミック基板、金属基板などの基板に無電解めっき用接着剤層を形成し、この接着剤層表面を粗化して粗化面とし、ここに無電解めっきを施して行う方法がある。

(2) 次に、基材に設けられた内層銅パターンの上面に微細な凹凸層を形成する。

この凹凸層には、無電解銅－ニッケルめっき、無電解銅－ニッケル－リンめっき、無電解銅－コバルトめっき、無電解銅－コバルト－リンめっき等によって得られる合金の針状結晶層（針状結晶合金めっき層）や、銅の酸化処理によって得られる黒化層、銅の酸化処理および還元処理によって得られる黒化還元層、サンドブラスト、ショットブラスト、バフ研磨、ラッピング等の物理的手法によって得られる物理的粗化層などがある。なかでも、無電解銅－ニッケルめっき、無電解銅－ニッケル－リンめっき、無電解銅－コバルトめっき、無電解銅－コバルト－リンめっき等によって得られる合金の針状結晶層（針状結晶合金めっき層）が望ましい。なぜなら、このような合金層は、針状結晶層であるために樹脂絶縁層との密着性に優れ、しかも、電気導電性があるためにバイアホール形成時に除去する必要がないからである。さらに、この合金層は、無電解めっきにて容易に形成できるため、基板へのダメージを低減できるからである。

このような合金の針状結晶層を形成するための無電解めっきの組成は、例えば無電解銅－ニッケル－リンめっきでは、硫酸銅：1～40 g／リットル、硫酸ニッケル：0.1～6.0 g／リットル、クエン酸：10～20 g／リットル、次亜リン酸塩：10～100 g／リットル、ほう酸：10～40 g／リットル、界面活性剤：0.01～10 g／リットルとすることが望ましい。特に針状結晶層を形成するためには、界面活性剤の存在が必要であり、かつ上記範囲を満たさなければならない。上記範囲を逸脱すると、析出する凹凸層を構成するめっき被膜が緻密にならず、ヒートサイクル特性が著しく低下してしまうからである。

また、上記無電解めっきの条件は、めっき浴の温度を60～80℃、pHを8.5～10程度の強塩基、浴比を0.01～1.0 dm³／lとし、析出速度を1～

3 μm /10分、めっき時間を5～20分とすることが望ましい。

特に、本発明の方法では、合金めっき処理によって凹凸層（針状結晶層）を形成するにあたり、めっき液面から被処理基板の上端までの距離を100mm以上となる位置に保持して行うことが望ましい。この理由は、めっき反応により発生した水素ガスがめっき液面に滞留するために、前記基板をめっき液面からの距離で100mm未満の位置に保持すると、この水素ガスの気泡が基板に付着し、その付着部分ではめっき液との接触が妨害され、めっきが析出しない場合があるからである。これにより、めっき液面に滞留する H_2 ガスの影響が阻止され、無電解めっきがムラなく実施できる。

- 5 (3) 上記(2)で凹凸層を形成した後、その凹凸層上に、イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層、もしくは貴金属層を形成する。

これらの層を形成することにより、内層銅パターンの表面に設けた凹凸層が保護され、PdとCuとの局部電極反応を抑制できる。

- 15 イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属は、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛およびビスマスから選ばれる少なくとも1種以上であることが望ましい。これらの金属のうち、インジウム、鉛、コバルトおよびスズは、無電解めっきにより被膜化され、その他の金属は、スパッタや蒸着などの方法により被膜化される。
- 20

特にスズは、無電解置換めっきで析出して薄い層を形成でき、凹凸層との密着性にも優れることから、最も有利に適用することができる。

- このような含スズめっき膜を形成するための無電解めっき浴は、ほうふっ化スズ-チオ尿素液または塩化スズ-チオ尿素液を使用し、そのめっき処理条件は、20℃前後の室温において約5分とし、50℃～60℃程度の高温において約1分とすることが望ましい。このような無電解めっき処理によれば、銅
- 25

パターンの表面にチオ尿素の金属錯体形成に基づくCu-Sn置換反応が起き、厚さ 0.1~2 μm のSn薄膜層が形成される。Cu, Sn置換反応であるため、凹凸層の形状を破壊することなく凹凸層を被覆できる。

イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む
5 金属層に代えて貴金属層を使用することができる。

この貴金属層を構成する貴金属は、金あるいは白金であることが望ましい。これらの貴金属は、銀などに比べて粗化処理液である酸や酸化剤に冒されにくく、また凹凸層を容易に被覆できるからである。ただし、貴金属は、コストが高むために、高付加価値製品にのみ使用されることが多い。

10 このような金や白金の被膜は、スパッタ、電解あるいは無電解めっきにより形成することができる。

(4) 次に、上記(3)の処理が施された内層銅パターン上に、無電解めっき用接着剤からなる層間絶縁層を形成する。

ここで、無電解めっき用接着剤は、酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂（耐熱性樹脂マトリックス）中に予め硬化処理された酸あるいは酸化剤に
15 可溶性の耐熱性樹脂粒子を含有してなるものが望ましく、これを塗布したりあるいはフィルム化したものを積層することにより層間絶縁層とする。

(5) 上記(4)で形成した層間絶縁層の一部を除去することにより、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層、もしくは貴金属層の一部を露出させて、バイアホール形成用開口を形成する。なお、バイアホールを形成しない場合は、このような除去や開口の形成は行わ
20 ない。

このような開口の形成は、接着剤の耐熱性樹脂マトリックスとして感光性樹脂を使用した場合には、露光、現像することにより、接着剤の耐熱性樹脂
25 マトリックスとして熱硬化性樹脂および／または熱可塑性樹脂を使用した場合には、レーザーなどによって穴明けすることにより行う。

(6) 上記(5)で形成した層間絶縁層（無電解めっき用接着剤層）表面を粗化液で粗化する。

この粗化は、層間絶縁層を構成する接着剤中の耐熱性樹脂粒子を溶解除去して蛸壺状のアンカーを形成することにより行う。このような粗化に用いられる粗化液は、酸や酸化剤が好ましい。特に上記耐熱性樹脂粒子としてアミノ樹脂粒子を使用する場合には、粗化処理は、リン酸などの酸と過マンガン酸塩などの酸化剤で交互に処理して行うことが望ましい。即ち、酸化剤が樹脂マトリックスをわずかに溶解させてアミノ樹脂粒子を表出させ、このアミノ樹脂粒子を酸が加水分解、溶解除去して、アンカーを形成する。

10 なお、スルーホールを形成する場合は、上記粗化処理をし終えた後、ドリル加工やパンテング加工などによって所定部分にスルーホール形成用孔が穿孔される。この場合も、上記の金属層、もしくは貴金属層の一部が露出される。

(7) このようにして形成された層間絶縁層の粗化面や、バイアホール形成用開口およびスルーホール形成用孔の内壁面に触媒核を付与し、次いで、めっきレジストを塗布したりあるいはフィルム状のめっきレジストを積層した後、露光、現像することにより、めっきレジストパターンを設ける。

そして、無電解めっきによって、上層の銅パターン、バイアホールまたはスルーホールを形成し、ビルドアップ多層プリント配線板を製造する。

20 (8) なお、前記(2)の工程では、無電解めっきの前処理として、前記(1)で内層銅パターンを形成した基材を脱脂し、ソフトエッチング処理し、無電解銅－ニッケル－リン合金めっき処理のためのパラジウム触媒の付与、活性化を行う。

特に、本発明の方法では、このような無電解めっきの前処理工程において、
25 ソフトエッチング処理以降に行われる水洗処理時の浴中溶存酸素濃度を、好ましくは、不活性ガスバブリングにより、1.0ppm以下に制御することが望ま

しい。これにより、エッチングされた下地銅導体の表面酸化が抑制され、その後の触媒付与および無電解めっきがムラなく実施できるのである。即ち、1.0ppmを超える酸素が水洗浴中に存在していると、銅パターン表面が酸化して合金めっきが析出しない。

- 5 ここで、不活性ガスバブリングは、洗浄力を維持しつつ水洗浴中の溶存酸素量を1.0ppm以下に制御するのに効果的であり、例えば窒素ガスやアルゴンガスなどを用いることができる。

10 なお、ソフトエッチング処理とは、方向性のない粗化面を形成し、表面の酸化被膜を除去して活性な金属表面を得るための化学研磨を指す。このようなソフトエッチング処理に用いられる薬液は、金属銅の表面を液の酸化力によって酸化し、続いて酸化された銅を銅イオンとして液中に可溶化溶解させる。即ち、銅の酸化剤としての機能と酸化銅を溶解させる機能を併せ持つ溶液である。このようなソフトエッチング剤としては、以下の①、②がある。

①. 過硫酸塩系

- 15 過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどを主成分とする水溶液である。具体的には、10～200g/lの過硫酸ナトリウム水溶液と10～100ml/lの硫酸の混合溶液からなる。

②. 過酸化水素／硫酸系

過酸化水素と硫酸からなる混合溶液である。

- 20 また、パラジウム触媒としては、塩化パラジウム触媒と有機酸の混合液から構成されるものを用いることができる。

実 施 例

次に、実施例を第1図～第5図に基づき説明する。

第5図は、以下に述べる実施例で製造したビルドアップ多層プリント配線板1の部分断面図を示す。この図に示すように、以下に述べる実施例では、
5 導体層を4つ有する、いわゆる4層板の多層プリント配線板1を製造した。
即ち、多層プリント配線板1を構成する基材2の両面には、表層に微細な凹凸層9を有する内層銅パターン3が形成されており、この内層銅パターン3が形成された基材2の両面には層間絶縁層4が形成されている。さらに、これら
10 の層間絶縁層4の上面には、めっきレジストとしての永久レジスト5と外層銅パターン6とが形成されており、この外層銅パターン6は、バイアホール7やスルーホール8によって内層銅パターン3と電氣的に接続されている。

特に、本発明にかかる実施例においては、多層プリント配線板1は、内層銅パターン3の表面に形成した微細な凹凸層（針状の銅－ニッケル層または
15 銅－ニッケルーリン層）9を保護するために、さらにイオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層10、もしくは貴金属層10が形成されている。

（実施例1）

(1)まず、基材2の両面に銅箔がラミネートされている銅張積層板を出発材料とし、その銅箔を常法に従ってパターン状にエッチングすることにより、
20 基材2の両面に内層銅パターン3を形成した。特に、本実施例では、前記基材2としてガラスエポキシ製の板材を使用した。

(2)次に、その基板を酸性脱脂し、100g/lの過硫酸ナトリウム水溶液と50ml/lの硫酸の混合溶液を主成分とするソフトエッチング剤を用いて、ソフトエッチング処理し、10%硫酸で洗浄したのち、塩化パラジウムと有機酸からなる
25 触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、活性化を行った。その後、下記表に

示す組成の無電解めっき浴にてめっきを施し、銅パターンとバイアホールパ
 ッドの表面にCu-Ni-P合金の厚さ $2.5\mu\text{m}$ の凹凸層（針状結晶の粗化層）
 9を形成した。

- 特に、本実施例では、ソフトエッチング処理以降に行う合金めっき処理前
 5 の水洗処理時に、 N_2 ガス（あるいはArガスでも可能）によるバブリングを行
 った。これにより、無電解めっき前処理段階の水洗浴中溶存酸素濃度を 1.0
 ppm 以下とした。具体的には、オービスフェア ラボラトリーズ社（スイス）
 製の溶存酸素計（型番：M-26074）による測定で 0.77ppm であった。

10

無電解めっき浴（Cu-Ni-P）

15

硫酸銅	;	8.0 g/l
硫酸ニッケル	;	0.6 g/l
クエン酸	;	15.0 g/l
次亜リン酸ナトリウム	;	29.0 g/l
ホウ酸	;	31.0 g/l
界面活性剤	;	0.1 g/l
pH	;	9.0

- 20 また、本実施例では、Cu-Ni-P合金の前記粗化層9を形成するためのめ
 っき浴は、荏原ユーザイト株式会社製、商品名「インタープレートプロセ
 ス」を使用した。その処理条件は、 70°C 、10分とした。

さらに、本実施例では、めっき液面から被めっき処理基板の上端までの距
 離が 130mm となる位置に制御してCu-Ni-P合金めっき処理を行った。

- 25 なお、本実施例では、上記粗化層9のめっき浴として、Cu-Niめっき浴を
 用いることができる。

(3)そして、水洗（および必要に応じて乾燥）の後、さらにその基板をホウ
 ふっ化スズーチオ尿素液（あるいは塩化スズーチオ尿素液でも可能）からな
 る無電解スズめっき浴に50℃で1分間浸漬して、Cu-Ni-P合金の粗化層9
 の表面に厚さ0.3μmのスズめっき層10を置換形成した（第1図参照）。こ
 の処理を施した後、24時間放置し、その基板を水に浸漬したところ、はっ水
 現象が観られず、表面に酸化膜が形成されていないことが確認できた。

なお、この無電解スズめっきは置換反応であるため、Cu-Ni-P層9の表
 面がスズめっきで一旦置換されると、めっき反応がそれ以上進行せず、非常
 に薄いスズめっき層10を形成することができる。しかも、置換反応であるた
 め、Cu-Ni-P層9とスズめっき層10との密着性にも優れる。

置換めっき（スズ）	
ホウふっ化スズ	; 0.1 mol/l
チオ尿素	; 1.0 mol/l
温度	; 50℃
pH	; 1.2

ホウふっ化スズ	; 0.1 mol/l
チオ尿素	; 1.0 mol/l
温度	; 50℃
pH	; 1.2

(4)一方、DMDG（ジメチルグリコールジメチルエーテル）に溶解したクレゾ
 ールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、分子量2500）の25%アクリル
 化物を70重量部、ポリエーテルスルホン（PES）30重量部、イミダゾー
 ル硬化剤（四国化成製、商品名；2E4MZ-CN）4重量部、感光性モノマーであ
 るカプロラクトン変成トリス（アクロキシエチル）イソシアヌレート（東亜
 合成製、商品名；アロニックスM325）10重量部、光開始剤としてのベンゾ
 フェノン（関東化学製）5重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン（関東
 化学製）0.5重量部、さらにこの混合物に対してメラミン樹脂粒子の平均粒

径 $5.5\mu\text{m}$ を 35 重量部、平均粒径 $0.5\mu\text{m}$ のものを 5 重量部を混合した後、さらに NMP を添加しながら混合し、ホモディスパー攪拌機で粘度 2000cps に調整し、続いて 3 本ロールで混練して感光性接着剤溶液を得た。

(5) 前記 (1) ~ (3) の工程を終えた後、水洗し、乾燥した基材 2 の両面に、
5 上記感光性接着剤溶液を、ロールコーターを用いて塗布し、水平状態で 20 分間放置してから、 60°C で 0.5 時間の乾燥を行い、厚さ $40\mu\text{m}$ の接着剤層 4 を形成した。

(6) 前記 (5) の処理を施して得た配線板に、 $100\mu\text{m}\phi$ の黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。
10 これを DMDG 溶液でスプレー現像することにより、配線板上に $100\mu\text{m}\phi$ のバイアホールとなる開口を形成した。さらに、前記配線板を超高圧水銀灯により約 $6000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光し、 100°C で 1 時間、その後 150°C で 12 時間の加熱処理することによりフォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口
(バイアホール形成用開口 11) を有する厚さ $50\mu\text{m}$ の樹脂層間絶縁層 4 を形成した (第 2 図参照)。なお、バイアホール形成用開口 11 は、スズめっき膜
15 10 を部分的に露出させるように形成した。

(7) 前記 (6) の処理を施した配線板を、 $\text{pH}=13$ に調整した過マンガン酸カリウム (KMnO_4 、 $60\text{g}/\text{l}$) に 70°C で 2 分間浸漬し、次いでリン酸に 30 分間浸漬して樹脂層間絶縁層の表面を粗化して粗化面 4a を形成し、その後、中和
20 溶液 (アトテック製) に浸漬したのち水洗した。そして、ドリル加工やパンチング加工を行うことによって、基材 2 の所定部分にスルーホール形成用孔 12 を穿孔した (第 3 図参照)。なお、必要に応じてデスミア処理を行った。

(8) 前記 (7) の処理を施した配線板にパラジウム触媒 (アトテック製) を付与することにより、層間絶縁層 4 の表面や、バイアホール形成用開口 11 およ
25 びスルーホール形成用孔 12 の内壁面に触媒核を付与した。

(9) 一方、DMDG に溶解させたクレゾールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化

薬製、商品名；EOCN-103S）のエポキシ基25%をアクリル化した感光性付与
のオリゴマー（分子量4000）、PES（分子量17000）、イミダゾール硬化
剤（四国化成製、商品名；2PMHZ-PW）、感光性モノマーであるアクリル化
イソシアネート（東亜合成製、商品名；アロニックスM215）、光開始剤と
5 としてのベンゾフェノン（関東化学製）、光増感剤としてのミヒラーケトン
（関東化学製）を、下記組成でNMPを用いて混合した後、ホモディスパー
攪拌機で粘度3000cps に調整し、続いて3本ロールで混練して、液状レジス
トを得た。

樹脂組成物；感光性エポキシ／PES／M215／BP／MK／イミダゾール
10 =70／30／10／5／0.5／5

（10）前記（8）の処理を終えた配線板の樹脂絶縁層上に、上記液状レジス
トをロールコーターを用いて塗布し、80℃で0.5時間乾燥して厚さ約30μmの
レジスト層を形成した。次いで、L／S=50／50の導体回路パターンが描画
されたマスクフィルムを密着させ、超高圧水銀灯1000mJ／cm²で露光し、DM-
15 DGでスプレー現像処理することにより、配線板上に導体回路パターン部の抜
けためっき用レジストを形成した。さらに超高圧水銀灯により、3000mJ／cm²
で露光し、100℃で1時間、その後150℃で3時間の加熱処理を行い、層間
絶縁層4の表面に永久レジスト5を形成した（第4図参照）。

（11）前記（10）の処理を施した配線板に、予めめっき前処理（具体的には硫
20 酸処理等および触媒核の活性化）を施し、その後、下記組成の無電解銅め
っき浴による無電解めっきによって、レジスト非形成部分に厚さ15μmほどの
無電解銅めっきGを析出させて、外層銅パターン6、バイアホール7および
スルーホール8を形成し、ビルドアップ多層プリント配線板1を製造した
（第5図参照）。

25

無電解めっき浴組成

硫酸銅	; 0.06 mol/l
ホルマリン	; 0.30 mol/l
水酸化ナトリウム	; 0.35 mol/l
EDTA	; 0.35 mol/l
添加剤	; 少々
温度	; 70～72℃
pH	; 12.4

以上説明したように、無電解スズめっき浴によってCu-Ni-P層9の表面にスズめっき膜10を置換形成する本実施例によれば、Cu-Ni-P層9を耐酸性のスズめっき膜10によって保護することができる。これにより、酸性の処理液に弱いCu-Ni-P層9がクロム酸やソフトエッチ液等に直接に晒されなくなり、表層におけるCuの溶解が確実に防止できる。しかも、スズめっき膜10自体は、酸性の処理液に直接に晒されても変色することがないので、多層プリント配線板1の外観の悪化を確実に防止できる。さらに、内層銅パターン3と層間絶縁層4との間に所望の密着性が確保されるので、信頼性の向上も図ることができる。

なお、バイアホール部分の断面構造を示す顕微鏡写真である第6図から明らかなように、本発明にかかる多層プリント配線板を構成する銅パターンは、溶解部分もなく、良好なバイアホールを形成していることが分かる。

(実施例2)

本実施例は、Cu-Ni-P合金の粗化層9の表層にスズめっき層10を置換形成するスズの代わりにインジウムを置換めっき処理したこと以外は、実施例

1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

なお、上記のめっき処理は、インジウム濃度12g／リットルのシアン浴を使用し、めっき温度；30～50℃、pH；1.2、めっき時間；20分の処理条件にて行い、厚さ1μmのインジウム膜を形成した。

5 (実施例3)

本実施例は、Cu-Ni-P合金の粗化層9の表層にスズめっき層10を置換形成するスズの代わりに鉛を置換めっき処理したこと以外は、実施例1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

10 なお、上記のめっき処理は、下記組成のめっき浴を使用し、めっき温度；50℃、pH；1.5、めっき時間；20分の処理条件にて行い、厚さ0.5μmの鉛膜を形成した。

テトラフルオロほう酸鉛	； 0.1 mol／l
ホウふっ化水素	； 1.0 mol／l
温度	； 50℃
pH	； 1.5

15

(実施例4)

20 本実施例は、Cu-Ni-P合金の粗化層9の表層にスズめっき層10を置換形成するスズの代わりにコバルトを置換めっき処理したこと以外は、実施例1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

なお、上記のめっき処理は、塩化コバルトと次亜リン酸ナトリウムからなる混合浴を使用し、めっき温度；75℃、pH；7.0、めっき時間；20分の処理条件にて行い、厚さ1.0μmのコバルト膜を形成した。

25 (実施例5)

本実施例は、Cu-Ni-P合金の粗化層9の表層にスズめっき層10を置換形

成するスズの代わりにニッケルを置換めっき処理したこと以外は、実施例 1 と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

5 なお、上記のめっき処理は、硫酸ニッケルと次亜リン酸ナトリウムからなるめっき浴を使用し、めっき温度；80℃、pH；4、めっき時間；20分の処理条件にて行い、厚さ1.0 μm のニッケル膜を形成した。

(実施例 6)

10 本実施例は、Cu-Ni-P 合金の粗化層 9 の表層にスズめっき層 10 を置換形成する無電解スズめっきの代わりに亜鉛の電解めっき処理を施し、厚さ1.0 μm の亜鉛膜を形成したこと以外は、実施例 1 と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

(実施例 7)

15 本実施例は、Cu-Ni-P 合金の粗化層 9 の表層にスズめっき層 10 を置換形成するスズめっきの代わりに、チタン、アルミニウム、鉄、タリウムまたはビスマスをそれぞれスパッタ処理して、厚さ0.8 μm の被膜を形成したこと以外は、実施例 1 と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

(実施例 8)

本実施例は、Cu-Ni-P 合金の粗化層 9 の表層にスズめっき層 10 を置換形成するスズの代わりに金をめっき処理したこと以外は、実施例 1 と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

20 なお、上記のめっき処理は、シアン化金カリウムを主成分とするめっき浴を用いた電解めっきであり、厚さ0.5 μm の金めっきを施した。

25 本実施例の多層プリント配線板は、針状結晶からなる凹凸層表面に金めっきを施し、ここに透光性の層間絶縁材（実施例 1 の無電解めっき用接着剤は透光性を示す）を被覆したものであるため、下層銅パターンがきらめき、意匠性に非常に優れたものであった。

(実施例 9)

本実施例は、Cu-Ni-P合金の粗化層9の表層にスズめっき層10を置換形成する無電解スズめっきの代わりに白金を真空蒸着処理し、厚さ0.5 μm の蒸着膜を形成したこと以外は、実施例1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

5 (比較例1)

Cu-Ni-P合金の粗化層9の表層にスズめっき層10を置換形成するスズめっきを施さなかったこと以外は、実施例1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

10 なお、本比較例では、Cu-Ni-P合金の粗化層9を形成した後、24時間放置し、これを水に浸漬して引き上げたところ、はっ水現象が観察された。また、バイアホール部分の溶解状態を示す顕微鏡写真である第7図(a)～(c)から明らかなように、下層銅パターンの溶解が観察された。

15 このようにして得られた実施例1～9および比較例1の多層プリント配線板に関し、その外観観察、バイアホール部分の断面観察、凹凸層と層間絶縁剤層との隙間の有無、さらに -65°C ～ 125°C で1000サイクルのヒートサイクル試験後のクラック発生の有無について調査した。その結果を第1表に示す。

20 この表に示す結果から明らかなように、本発明にかかる多層プリント配線板は、表層に微細な凹凸層を有する内層銅パターンが、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層、もしくは貴金属層によって被覆保護されているので、外観、断面観察、凹凸層と層間絶縁剤層との隙間の有無、ヒートサイクル試験後のクラック発生の有無、のいずれの場合についても問題がなく、外観および信頼性に優れるものであった。

25

第1表

		外 観* ¹	断面観察* ²	隙間有無* ³	ヒートサイクル* ⁴
5	実施例 1	○	○	○	○
	実施例 2	○	○	○	○
	実施例 3	○	○	○	○
	実施例 4	○	○	○	○
	実施例 5	○	○	○	○
10	実施例 6	○	○	○	○
	実施例 7				
	チタン	○	○	○	○
	アルミニウム	○	○	○	○
	鉄	○	○	○	○
15	タリウム	○	○	○	○
	ビスマス	○	○	○	○
	実施例 8	○	○	○	○
	実施例 9	○	○	○	○
	比較例 1	×	×	×	×
20	(銅が溶解して下層銅パターン断線)				

* 1 外観；目視検査で評価した。

変色がない場合は○、変色がある場合は×

* 2 断面観察；バイアホール部分の断面を顕微鏡で観察して評価した。

銅の溶解が観察されなければ○、

銅の溶解が観察されれば×

* 3 隙間有無；凹凸層と層間絶縁層との隙間の有無を顕微鏡で観察して確認した。

隙間が無ければ○、隙間があれば×

5 * 4 ヒートサイクル；-65℃～125℃で1000サイクルのヒートサイクル試験後のクラック発生等の有無を確認した。

クラックや剥離がなければ○、

クラックや剥離があれば×

(実施例10)

10 本実施例は、実施例1の工程(3)の処理を終えた基板を、ベンゾトリアゾール誘導体を主成分とする防錆剤（大和化成製、商品名：シーユーガード・D）を水にて20～25倍に希釈して50～60℃に加熱した溶液に、浸漬し、その後、湯洗して乾燥したこと以外は、実施例1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

(実施例11)

15 本実施例は、実施例1の工程(3)の処理を終えた基板を、ベンゾトリアゾール誘導体を主成分とする防錆剤（大和化成製、商品名：VERZONE SF-300）の5%水溶液（液温40～50℃）に2～3分浸漬し、その後、湯洗して乾燥したこと以外は、実施例1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

20 (実施例12)

本実施例は、実施例1の工程(3)の処理を終えた基板に、1,2,3-ベンゾトリアゾールを主成分とする防錆剤（シプロ化成製、商品名：SEETEC B.T-R）を水にて希釈した溶液を、Cu面積に対して約5 g/m²となるようにスプレー噴霧し、その後、湯洗して乾燥したこと以外は、実施例1と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

25

(実施例13)

本実施例は、実施例 1 の工程 (3) の処理を終えた基板に、トリルトリアゾールを主成分とする防錆剤（シプロ化成製、商品名：SEETEC T.T-R）を水にて希釈した溶液をハケ塗りし、その後、湯洗して乾燥したこと以外は、実施例 1 と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

5 (実施例 14)

本実施例は、実施例 8 において、金めっき処理した基板に、トリルトリアゾールを主成分とする防錆剤（シプロ化成製、商品名：SEETEC T.T-R）を水にて希釈した溶液をハケ塗りし、その後、湯洗して乾燥したこと以外は、実施例 8 と同様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。

10

このようにして得られた実施例 10～14 の多層プリント配線板に関し、圧力 2 気圧、温度 121℃、湿度 100% 条件下で PCT 試験（Pressure Cooker Test）を行った。その結果、PCT 試験後においても外観不良は観察されず、しかも、バイアホール部分の電気抵抗も実施例 1～9 で得られた多層プリント配線板と比較して変化がなかった。

15

また、実施例 1～9 と同様に、断面観察、凹凸層と層間絶縁剤層との隙間の有無、さらに -65℃～125℃ で 1000 サイクルのヒートサイクル試験後のクラック発生の有無について調査した。その結果、銅パターンの溶解や凹凸層と層間絶縁剤層との隙間はなく、さらに、ヒートサイクル試験による断線やクラックの発生も観察されなかった。

20

(比較例 2)

実施例 1 で得られた多層プリント配線板に関し、圧力 2 気圧、温度 121℃、湿度 100% 条件下で PCT 試験（Pressure Cooker Test）を行った。その結果、変色が観察された。なお、断面を走査型電子顕微鏡（SEM）で観察したところ、銅パターンと銅-ニッケル-リン合金層が溶けていた。

25

(比較例 3)

本比較例は、ソフトエッチング処理以降に行われる水洗処理時に、空気バ
ブリングを行ったこと以外は、実施例 1 と同様にしてビルドアップ多層プリ
ント配線板を製造した。この時の水洗浴中の溶存酸素量は、オービスフェア
5 ラボラトリーズ社（スイス）製の溶存酸素計（型番：M-26074）による測
定で 8.8ppm であった。その結果、このような空気バブリングを伴う水洗処理
を行うと、合金めっきが析出しない場合があった。

(比較例 4)

本比較例は、めっき液面から被処理基板の上端までの距離が 80mm となる位
10 置に制御して Cu-Ni-P 合金めっき処理を行ったこと以外は、実施例 1 と同
様にしてビルドアップ多層プリント配線板を製造した。このようにして得ら
れた多層プリント配線板では、Cu-Ni-P 針状結晶合金めっきの未析出部分
が観察された。

15 なお、本発明は、上記の実施例に限定されるものではなく、例えば、以下
のような態様に変更することが可能である。

(1) 上記実施例で例示した 4 層板以外の多層プリント配線板 1、例えば 2 層
板や 3 層板、5 層板、6 層板、7 層板、8 層板等の多層プリント配線板に本
発明を適用してもよい。この場合、外層銅パターン 6 の上面に Ni-P-Cu 合
20 金の粗化層を形成し、さらにその表面にイオン化傾向が銅よりも大きくかつ
チタン以下である金属を 1 種以上含む金属層を被覆形成したうえで層間絶縁
層 4 を形成して多層化することができる。

(2) 請求の範囲において、銅-ニッケル層または銅-ニッケルーリン層に代
え、銅-コバルト層や銅-コバルト-リン層、あるいは内層銅パターンに対
25 する黒化処理および還元処理によって形成される黒化還元層を設けることが
できる。

産業上の利用可能性

以上説明したように本発明によれば、内層銅パターンの表層部の溶解等を確実に防止でき、また内層銅パターンと樹脂層間絶縁層との密着性を改善できるので、外観および信頼性に優れた多層プリント配線板を容易に得ることができる。

しかも、工程管理が容易となり、低コスト化に寄与するものである。

請求の範囲

1. 表面に微細な凹凸層を有する内層銅パターンと、外層銅パターンとの間に層間絶縁層を設けてなるビルドアップ多層プリント配線板において、イ
5 オン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層が、前記内層銅パターンの凹凸層表面に被覆形成されてなることを特徴とする多層プリント配線板。
2. 表面に微細な凹凸層を有する内層銅パターンと、外層銅パターンとの間に層間絶縁層を設けてなるビルドアップ多層プリント配線板において、
10 イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層が、上記内層銅パターンの凹凸層表面に被覆形成され、
 バイアホールのための開口部が、上記層間絶縁層に形成され、
 内層導体パターンと外層導体パターンを接続するバイアホールが、その開口部にて部分的に露出している金属層と凹凸層とを介して形成されてなることを特徴とする多層プリント配線板。
15
3. イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属が、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛およびビスマスから選ばれるいずれか少なくとも1種以上である請求項1または2に記載の多層プリント配線板。
- 20 4. 内層銅パターン表層の微細な凹凸層が、針状の銅-ニッケル合金層または銅-ニッケル-リン合金層である請求項1または2に記載の多層プリント配線板。
5. イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層は、その厚さが前記凹凸層の厚さよりも薄いことを特徴とする請求項1または2に記載の多層プリント配線板。
25
6. 内層銅パターン表層の微細な凹凸層は、厚さが $0.5\mu\text{m}$ ~ $7.0\mu\text{m}$ の銅

ーニッケルーリン合金層であり、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層は、厚さが $0.01\mu\text{m}$ ～ $1.0\mu\text{m}$ のスズ層であることを特徴とする請求項1または2に記載の多層プリント配線板。

- 5 7. イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層は、その表面に防錆剤が付着していることを特徴とする請求項1または2に記載の多層プリント配線板。
8. 前記防錆剤は、1,2,3-ベンゾトリアゾールまたはトリルトリアゾール、もしくはこれらの誘導体である請求項7に記載の多層プリント配線板。
- 10 9. 表面に微細な凹凸層を有する内層銅パターンと、外層銅パターンとの間に層間絶縁層を設けてなるビルドアップ多層プリント配線板において、貴金属層が、前記内層銅パターンの凹凸層表面に被覆形成されてなることを特徴する多層プリント配線板。
- 15 10. 表面に微細な凹凸層を有する内層銅パターンと、外層銅パターンとの間に層間絶縁層が設けてなるビルドアップ多層プリント配線板において、貴金属層が、上記内層銅パターンの凹凸層表面に被覆形成され、バイアホールのための開口部が、上記層間絶縁層に形成され、内層導体パターンと外層導体パターンを接続するバイアホールが、その開口部にて部分的に露出している貴金属層と凹凸層とを介して形成されて
- 20 なることを特徴とする多層プリント配線板。
11. 貴金属層を構成する貴金属が、金および白金から選ばれる少なくとも1種以上である請求項9または10に記載の多層プリント配線板。
12. 内層銅パターン表層の微細な凹凸層が、針状の銅ーニッケル合金層または銅ーニッケルーリン合金層である請求項9または10に記載の多層プリント配線板。
- 25 13. 貴金属層は、その厚さが前記凹凸層の厚さよりも薄いことを特徴とする

請求項 9 または 10 に記載の多層プリント配線板。

14. 貴金属層は、その表面に防錆剤が付着していることを特徴とする請求項 9 または 10 に記載の多層プリント配線板。

5 15. 前記防錆剤は、1, 2, 3-ベンゾトリアゾールまたはトリルトリアゾール、もしくはこれらの誘導体である請求項 14 に記載の多層プリント配線板。

16. 基材に設けられた内層銅パターンの表面に、微細な凹凸層を形成する工程と、

前記凹凸層の表面に、イオン化傾向が銅よりも大きくかつチタン以下である金属を 1 種以上含む金属層を被覆形成する工程と、

10 無電解めっき用接着剤からなる層間絶縁層を形成する工程と、

前記金属層を部分的に露出させる工程と、

前記層間絶縁層の表面を粗化液で粗化する工程と、

前記層間絶縁層の表面に触媒核を付与する工程と、

15 無電解銅めっきによって、外層銅パターンを形成する工程とを少なくとも含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

17. 基材に設けられた内層銅パターンの表面に、針状の銅-ニッケル-リン合金層を無電解銅-ニッケル-リン合金めっきによって形成する工程と、

前記銅-ニッケル-リン合金層の表面に、少なくともスズを含む無電解置換めっきによって含スズめっき膜を被覆形成する工程と、

20 無電解めっき用接着剤からなる層間絶縁層を形成する工程と、

前記含スズめっき膜を部分的に露出させるバイアホール形成用開口部を前記層間絶縁層の所定位置に形成する工程と、

前記層間絶縁層の表面を粗化液で粗化する工程と、

前記層間絶縁層の表面に触媒核を付与する工程と、

25 無電解銅めっきによって、外層銅パターンおよびバイアホールを形成する工程とを少なくとも含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方

法。

18. 基材に設けられた内層銅パターンの表面に、微細な凹凸層を形成する工程と、

前記凹凸層の表面に、貴金属層を被覆形成する工程と、

5 無電解めっき用接着剤からなる層間絶縁層を形成する工程と、

前記貴金属層を部分的に露出させる工程と、

前記層間絶縁層の表面を粗化液で粗化する工程と、

前記層間絶縁層の表面に触媒核を付与する工程と、

無電解銅めっきによって、外層銅パターンを形成する工程とを少なくとも

10 も含むことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

19. 表面に微細な凹凸層が形成された内層銅パターンを有する多層プリント配線板の製造方法において、

前記凹凸層を合金めっき処理によって形成するに先立ち、そのめっき前処理であるソフトエッチング処理以降に行われる水洗処理時の浴中溶存酸素濃度を1.0ppm以下に制御することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

15

20. 前記浴中溶存酸素濃度を、不活性ガスバブリングにより、1.0ppm以下に制御することを特徴とする請求項19に記載の製造方法。

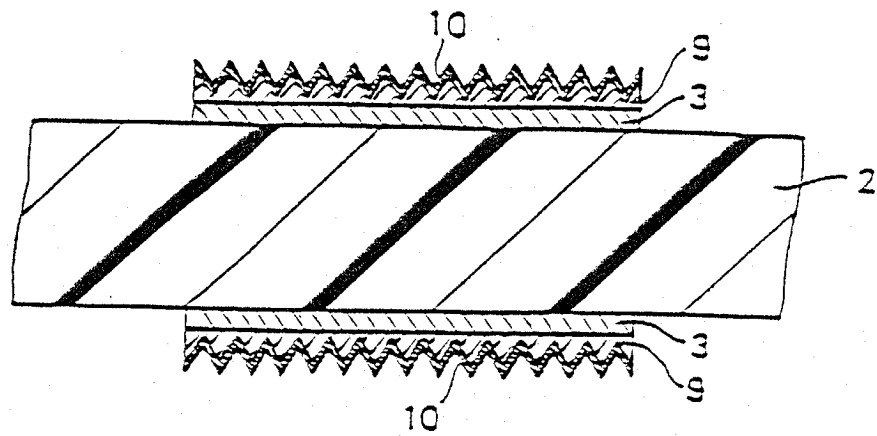
21. 表面に微細な凹凸層が形成された内層銅パターンを有する多層プリント配線板の製造方法において、

20

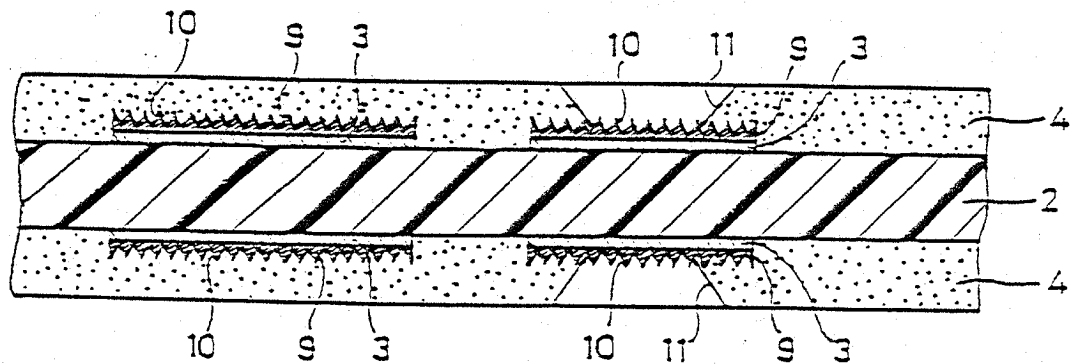
前記凹凸層を合金めっき処理によって形成するにあたり、めっき液面から被処理基板の上端までの距離を100mm以上となる位置に保持してめっき処理を行うことを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

25

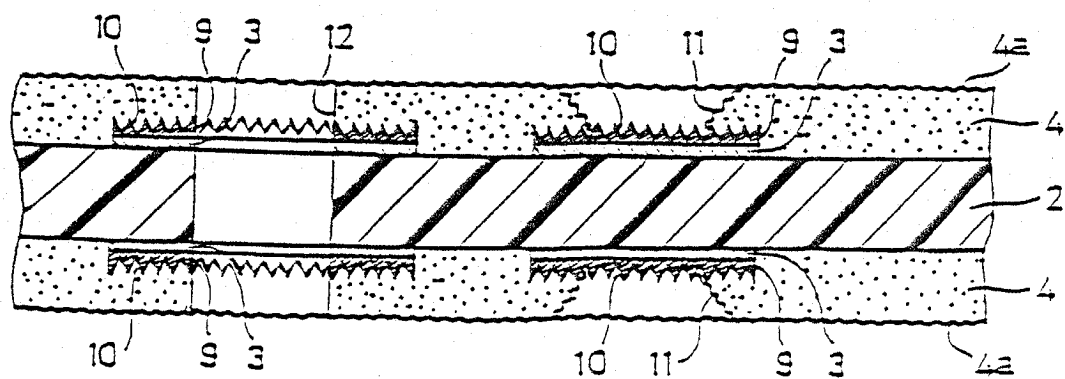
第1図



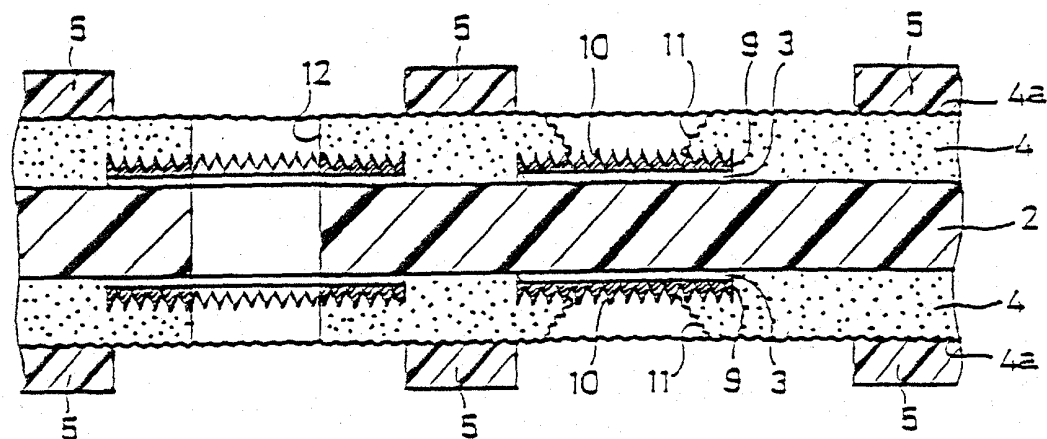
第2図



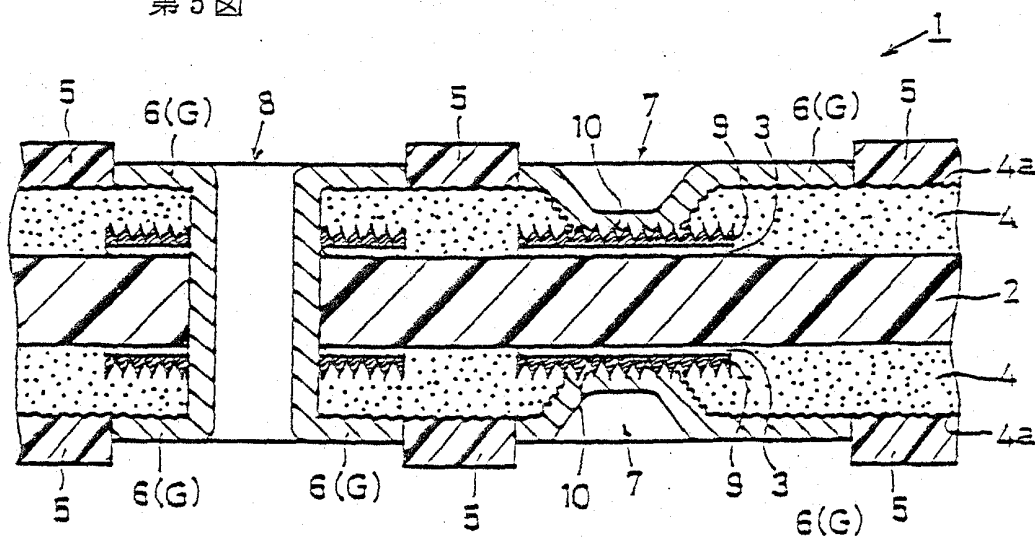
第3図



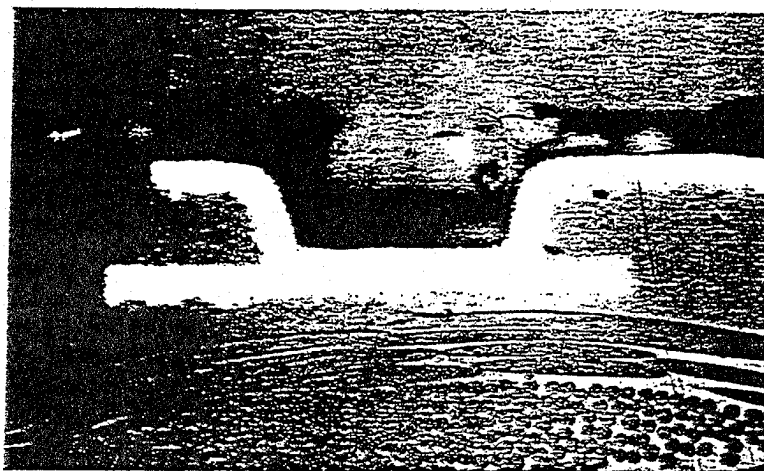
第4図



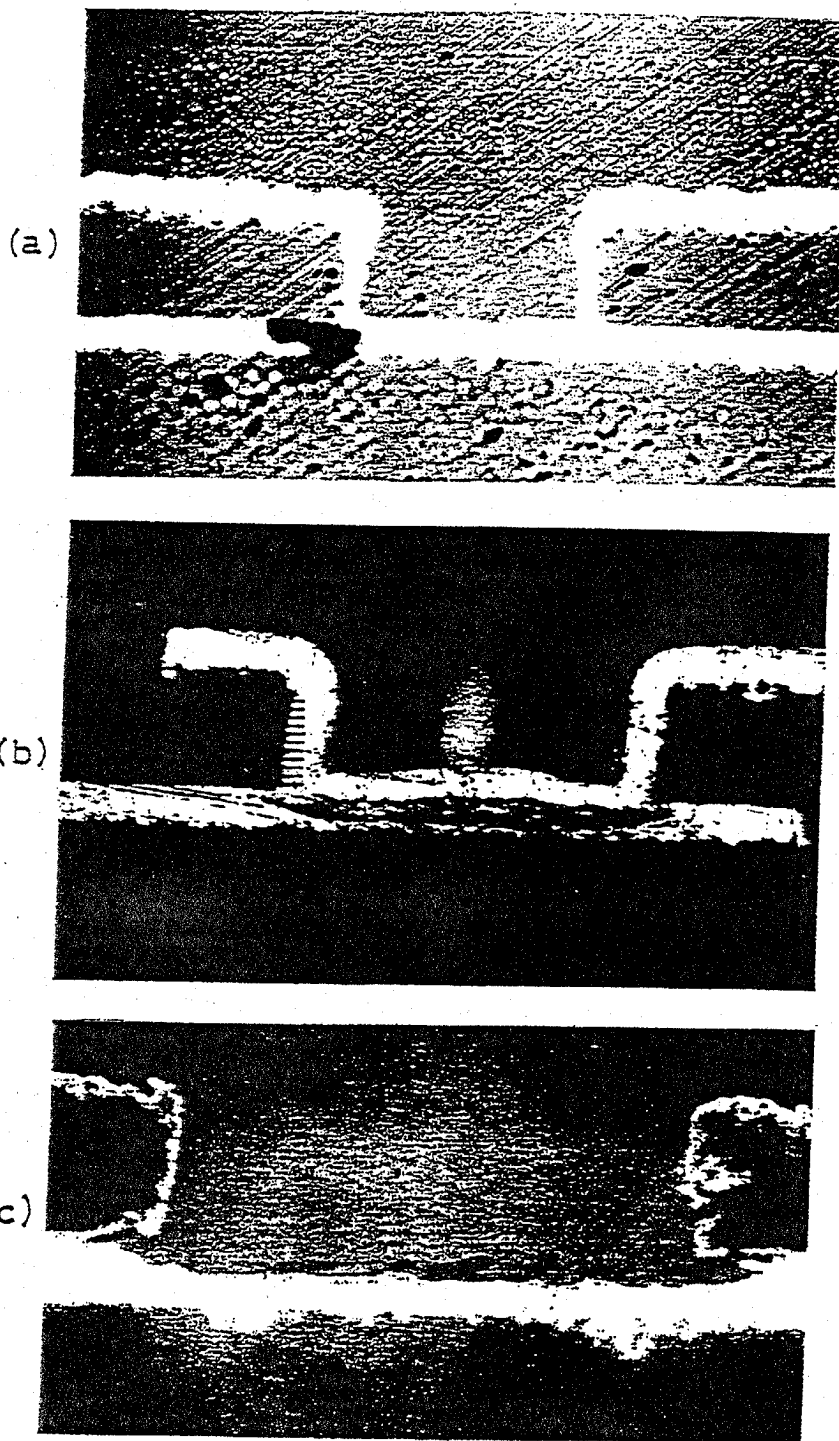
第5図



第6図



第7図



第8図

